

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-231692

(43)Date of publication of application : 19.08.2003

(51)Int.Cl.

C07F 15/00
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-351662

(71)Applicant : NIPPON HOSO KYOKAI <NHK>

(22)Date of filing : 03.12.2002

(72)Inventor : TOKITO SEIJI
TSUZUKI TOSHIMITSU
SHIRASAWA NOBUHIKO
SUZUKI TOSHIYASU

(30)Priority

Priority number : 2001370628

Priority date : 04.12.2001

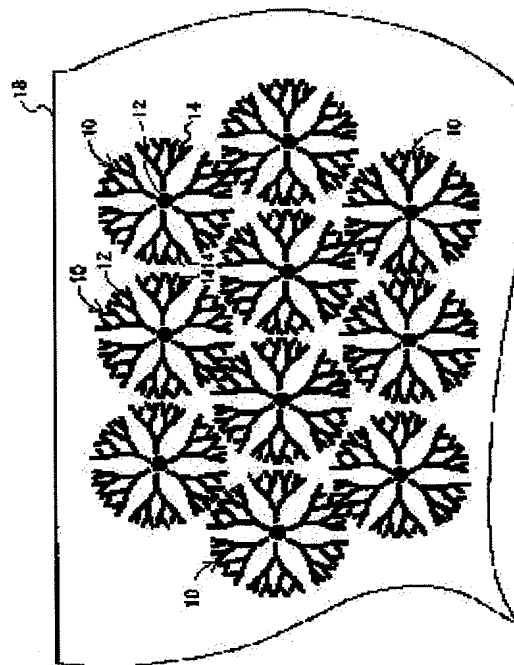
Priority country : JP

(54) ORGANIC COMPOUND, ORGANIC EL ELEMENT AND DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new organic compound which is suitable as a luminous material having high luminous efficiency and a long life and can easily form a luminous material having a large area at a low cost, and to provide an organic EL element and a display each using the organic compound.

SOLUTION: The organic compound 10 has a dendroid multi-branched high molecule structure of dendroid multi-branched low molecule structure wherein a luminous structure unit 12 comprising a phosphorescent component as a center is surrounded with three-dimensionally branched outer structure units 14. The outer structure units 14 have each a charged carrier-transporting component in the structure. Further, the outer structural units 14 are bound to the luminous structural unit 12 through non-conjugated systems such as O, CH₂ or O-CH₂. When a thin filmy solid 18 is formed, the aggregate of the organic compound 10 are homogeneously distributed in the thin filmy solid 18, while the approaches of the luminous structural units 12 are prevented by the presence of the outer structural units 14.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-231692
(P2003-231692A)

(43)公開日 平成15年8月19日(2003.8.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	E 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 4 H 0 5 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2002-351662(P2002-351662)
(22)出願日 平成14年12月3日(2002.12.3)
(31)優先権主張番号 特願2001-370628(P2001-370628)
(32)優先日 平成13年12月4日(2001.12.4)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004352
日本放送協会
東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(72)発明者 時任 静士
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内
(72)発明者 都築 俊満
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内
(74)代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦

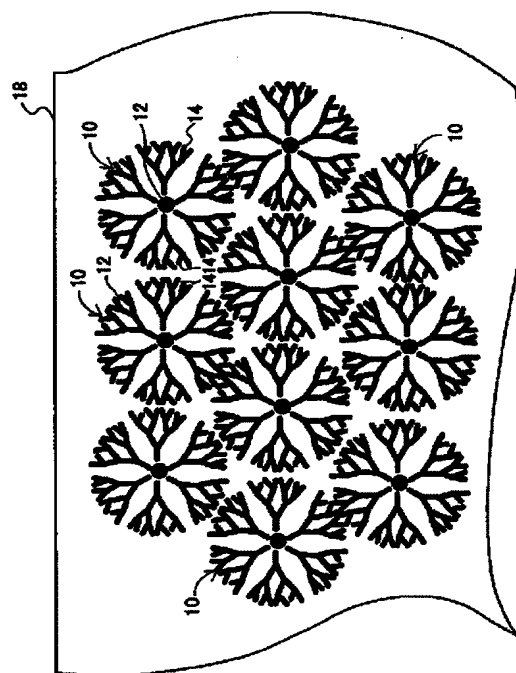
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機化合物、有機EL素子およびディスプレイ

(57)【要約】

【課題】 高い発光効率と長寿命を有する発光材料として好適な、また、大面積の発光材料を安価かつ容易に形成することができる、新規な有機化合物およびこの有機化合物を用いた有機EL素子およびディスプレイを提供する。

【解決手段】 有機化合物10は、燐光成分からなる発光性の構造単位12を中心として3次的に分岐した外部構造単位14が取り囲んだ樹木状多分岐高分子構造または樹木状多分岐低分子構造を有する。外部構造単位14は、荷電キャリア輸送成分を構造内に有する。さらに、外部構造単位14は発光性の構造単位12との間を-O-、-CH₂-あるいは-O-CH₂-等の非共役系で結ばれている。薄膜固体18に形成するとき、有機化合物10の集合体は、外部構造単位14の存在によって、隣り合う発光性の構造単位12が近接することが阻害され、薄膜固体18内に均一に分布する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光性の構造単位を中心に有する樹木状多分岐高分子構造からなる有機化合物。

【請求項 2】 発光性の構造単位を中心に有する樹木状多分岐低分子構造からなる有機化合物。

【請求項 3】 前記発光性の構造単位が燐光成分からなり、分岐した分枝単位の少なくとも一部分に荷電キャリア輸送性成分を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機化合物。

【請求項 4】 前記荷電キャリア輸送性成分が、正孔輸送性および電子輸送性のいずれか 1 つまたは双方を有することを特徴とする請求項 3 記載の有機化合物。

【請求項 5】 前記発光性の構造単位と前記荷電キャリア輸送性成分とが非共役系で結合していることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の有機化合物。

【請求項 6】 異なる分枝単位の前記荷電キャリア輸送性成分同士が非共役系で結合していることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の有機化合物。

【請求項 7】 前記発光性の構造単位が金属原子を含む錯体構造からなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の有機化合物。

【請求項 8】 前記金属原子が遷移金属原子および希土類金属原子のうちの少なくとも 1 つの金属原子であることを特徴とする請求項 7 記載の有機化合物。

【請求項 9】 有機溶剤または水に可溶であることを特徴とする請求項 1～8 のうちのいずれか 1 項に記載の有機化合物。

【請求項 10】 一对の電極と、該一对の電極間に挟まれた発光層とを有し、該発光層が請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の有機化合物を含む層を有することを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 11】 一对の電極と、該一对の電極間に挟まれた発光層とを有し、該発光層が請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の有機化合物、および該有機化合物とは別の低分子化合物若しくは高分子化合物を少なくとも 2 種類以上含むことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 12】 前記有機化合物の少なくとも 1 種類が電子輸送性成分または正孔輸送性成分を有し、前記低分子化合物若しくは高分子化合物の少なくとも 1 種類が該有機化合物の少なくとも 1 種類の有さない荷電キャリア輸送性成分を有することを特徴とする請求項 11 記載の有機 EL 素子。

【請求項 13】 前記有機化合物の少なくとも 1 種類が電子輸送性成分または正孔輸送性成分を有し、該有機化合物の少なくとも他の 1 種類が該有機化合物の少なくとも 1 種類の有さない荷電キャリア輸送性成分を有することを特徴とする請求項 11 記載の有機 EL 素子。

【請求項 14】 前記有機化合物の少なくとも 2 種類が、異なる波長領域に発光性を有し、白色光を呈することを特徴とする請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載

の有機 EL 素子。

【請求項 15】 前記発光層が可撓性基板上に形成されてなることを特徴とする請求項 7～14 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 素子。

【請求項 16】 前記有機化合物を含む層が塗布法により形成されてなることを特徴とする請求項 7～15 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 素子。

【請求項 17】 請求項 14 記載の有機 EL 素子とカラーフィルタを組み合わせるフルカラー表示可能なディスプレイ。

【請求項 18】 請求項 7～15 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 素子と 2 個以上の薄膜トランジスタとで画素が形成されることを特徴とするアクティブマトリクス方式のディスプレイ。

【請求項 19】 前記薄膜トランジスタが有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 18 記載のディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物、有機 EL 素子およびディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】ディスプレイに用いる各種素子の 1 つとして、有機 EL 素子の利用が検討されている。

【0003】有機 EL 素子は、代表的なものとして、例えば図 1 に示すように、ITO 陽極 1 付のガラス基板 2 上にホール輸送層 3、発光層 4、電子輸送層 5 および金属陰極 6 が積層された構成を有する。ホール輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 は、いずれも有機化合物材料で形成され、このうち、発光層 4 は有機化合物材料として主に蛍光材料を用いて薄膜に形成される。

【0004】有機 EL 素子は、有機薄膜（発光層 4）に電子とホールを注入して再結合させることにより、有機分子の励起子を生成させ、この励起子が失活する際に蛍光を放出する機構を利用したデバイスである。ここでの励起子は、一重項励起状態のことである。

【0005】有機 EL 素子の特徴は、10V 程度の低い印加電圧で 1000 cd/m² 以上の高輝度を実現でき、かつ、有機化合物の種類を選択することで、青から赤までの任意の色の発光が得られることにある。また、有機 EL 素子は、自発光であるため、ディスプレイに用いたときに、視野角依存性がなく視認性にすぐれた表示を得ることができる。そのため、有機 EL 素子の次世代フルカラーディスプレイへの応用が期待されている。

【0006】しかしながら、上記した発光材料として蛍光有機化合物を用いた有機 EL 素子は、発光量子効率が最大で 5% 程度に止まるため、発光量子効率がさらに高い有機 EL 素子が求められている。

【0007】このような高い発光量子効率を有する発光材料として、燐光有機化合物が注目され始めている（例

えば、非特許文献1参照。)。これらの研究で用いられる燐光有機化合物は、白金やイリジウムを中心に有する金属錯体であり、これらの金属錯体をカルバゾール系化合物のホスト層に数%の濃度でドーピングしたものを発光層とする。このような燐光有機化合物を用いた有機EL素子は、上記の蛍光有機化合物を用いた有機EL素子を凌ぐ8%程度の高い発光量子効率が得られることが報告されている。また、ごく最近では、燐光有機化合物を用いた有機EL素子の素子構成を工夫することで15%もの高い発光量子効率が得られることも報告されており(例えば、非特許文献2参照。)、超高効率化を実現する手段として注目されている。ここでの燐光とは、三重項励起状態から基底状態へ移るときの発光をいう。

【0008】

【非特許文献1】Baldo, et al., Vol. 395, pp. 151 Nature(1998), Baldo, et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 175, p. 4(1999)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., Vol. 77, pp. 904(2000)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した燐光有機化合物を発光層に用いた有機EL素子の場合、燐光有機化合物を用いた発光層の作製方法等が原因となって、有機EL素子の課題である発光効率の改善と長寿命化を実用レベルで実現することを困難としている。

【0010】すなわち、発光層は、燐光有機化合物を最適濃度でホスト層中に均一に分散(ドーピング)したものであることが必要である。通常、最適濃度は6質量%程度とされている。ところが、例えば代表的な発光層の作製方法である真空蒸着法の一つである共蒸着により発光層を作成した場合、発光層中の濃度分布の均一化を実現することが難しい。このことは、燐光有機化合物を高分子のホスト層に分散した高分子型EL素子の発光層についても同様である。そして、このような燐光有機化合物の分散性の悪い有機EL素子は、燐光有機化合物の濃度の高い箇所では燐光有機化合物分子間のエネルギー移動が活発になり、発光しないままエネルギーを失うプロセスが優勢になり、発光効率が低下する。

【0011】また、上記の燐光有機化合物を発光層に用いた有機EL素子は、仮に燐光有機化合物をホスト層中に均一に分散できたとしても、時間経過とともに、素子駆動中に発生する熱によって燐光有機化合物分子が発光層内で移動し、分散不均一化に至り、素子の長寿命化が阻害されるおそれもある。

【0012】本発明は、上記の鑑みてなされたものであり、高い発光効率と長寿命を有する発光材料として好適な、新規な有機化合物およびこの有機化合物を用いた有機EL素子およびディスプレイを提供することを第1の目的とする。

【0013】また、本発明は、大面積の発光材料を安価かつ容易に形成することができる、新規な有機化合物およびこの有機化合物を用いた有機EL素子およびディスプレイを提供することを第2の目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係る有機化合物は、発光性の構造単位を中心に有する樹木状多分岐高分子または樹木状多分岐低分子(デンドリマー)構造からなるものである。

【0015】これにより、発光性の構造単位が周辺構造である樹木状に多分岐した多数の分枝によって3次元的に孤立させられた状態となるため、この有機化合物を発光材料として用いて発光層を形成した場合、形成方法に関わらず、発光性の構造単位が発光層中に均一に分散され、高い発光効率と長寿命を有する発光層を得ることができ、有機EL素子の発光層として、あるいは、照明機器の発光材料として、さらにまた、発光性塗料等として好適に用いることができる。

【0016】この場合、前記発光性の構造単位が燐光成分からなり、分岐した分枝単位の少なくとも一部分に荷電キャリア輸送性成分を有すると、蛍光成分を用いた場合に比べて高い発光効率を得ることができる。

【0017】このとき、前記荷電キャリア輸送性成分が、正孔輸送性および電子輸送性のいずれか1つまたは双方を有すると、好適である。

【0018】また、この場合、前記発光性の構造単位と前記荷電キャリア輸送性成分とが非共役系で結合していると、好適である。

【0019】ここで、非共役系とは、多重結合を含む発光性の構造単位と多重結合を含む荷電キャリア輸送性成分とが1または2以上の単結合を挟んで結合している系であることをいう。

【0020】また、この場合、異なる分枝単位の前記荷電キャリア輸送性成分同士が非共役系で結合している構造であってもよい。

【0021】また、この場合、前記発光性の構造単位が金属原子を含む錯体構造からなり、さらにまた、前記金属原子が遷移金属原子および希土類金属原子のうちの少なくとも1つの金属原子であると、好適である。

【0022】ここで、遷移金属としては、イリジウム、白金、金、ルテニウム等を挙げることができ、また、希土類金属としては、ユウロビウム、テルビウム、ジスプロシウム等を挙げることができる。

【0023】また、この場合、有機化合物が、有機溶剤または水に可溶であると、塗布法により容易かつ安価に発光層を形成することができる。このとき、有機化合物の分子量は800以上が好ましい。

【0024】また、本発明に係る有機EL素子は、一対の電極と、該一対の電極間に挟まれた発光層とを有し、該発光層が上記の有機化合物を含む層を有することを特

徴とする。

【0025】これにより、上記した有機化合物の効果を奏する有機EL素子を得ることができる。

【0026】また、本発明に係る有機EL素子は、一対の電極と、該一対の電極間に挟まれた発光層とを有し、該発光層が上記の有機化合物、および該有機化合物とは別の低分子化合物若しくは高分子化合物を少なくとも2種類以上含むと、好適である。

【0027】この場合、前記有機化合物の少なくとも1種類が電子輸送性成分または正孔輸送性成分を有し、前記低分子化合物若しくは高分子化合物の少なくとも1種類が該有機化合物の少なくとも1種類の有さない荷電キャリア輸送性成分を有すると、好適である。

【0028】また、この場合、前記有機化合物の少なくとも1種類が電子輸送性成分または正孔輸送性成分を有し、該有機化合物の少なくとも他の1種類が該有機化合物の少なくとも1種類の有さない荷電キャリア輸送性成分を有すると、好適である。

【0029】また、この場合、前記有機化合物の少なくとも2種類が、異なる波長領域に発光性を有し、白色光を呈すると、好適である。

【0030】また、本発明に係るディスプレイは、上記の有機EL素子とカラーフィルタを組み合わせるなるフルカラー表示可能なディスプレイであると、好適である。

【0031】また、本発明に係る有機EL素子は、前記発光層が可撓性（フレキシブル）基板上に形成されてなると、フレキシブルな有機EL素子を得ることができる。

【0032】また、本発明に係る有機EL素子は、前記有機化合物を含む層が塗布法により形成されてなると、容易かつ安価に大面積の発光層を形成することができる。

【0033】また、本発明に係るディスプレイは、上記の有機EL素子と2個以上の薄膜トランジスタとで画素が形成されることを特徴とするアクティブマトリクス方式のディスプレイである。

【0034】これにより、高い発光効率と長寿命を有し、また、高い応答速度を有するディスプレイを得ることができる。

【0035】この場合、前記薄膜トランジスタが有機薄膜トランジスタであると、基板としてプラスチックフィルムを好適に用いることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明に係る有機化合物、有機EL素子およびディスプレイの好適な実施の形態について、図を参照して、以下に説明する。

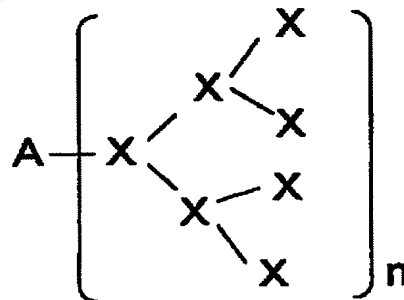
【0037】まず、本実施の形態例に係る有機化合物について、図2および図3を参照して説明する。

【0038】本実施の形態例に係る有機化合物は、下記

式に示す基本構造を有する樹木状多分岐高分子または樹木状多分岐低分子である。ここで、分岐数 n は、2以上が好ましい。また、下記式では1つの分枝であるカッコ内の X の分岐回数として2回（2段階）を例示しているが、合成が容易な範囲内であれば分岐回数には特に上限はない。また、 X は、分岐回数が0回、すなわち、直鎖状でもよい。

【0039】

【化1】



Aは発光単位、Xは荷電キャリア輸送成分
 n は2以上

また、本実施の形態例に係る有機化合物10は、例えば図2に模式的に示すように、発光成分からなる発光性の構造単位12を中心（コア）として3次的に他の化学構造が周辺を取り巻いた樹木状多分岐高分子構造または樹木状多分岐低分子を有する。有機化合物10は、樹木状多分岐高分子の場合、分子量が800以上であると、好適である。

【0040】発光性の構造単位（図2では、発光性発光単位と表示）12の周辺を取り巻く他の化学構造、言い換えれば、分岐した分枝単位（以下、これを外部構造単位という。）14は、荷電キャリア輸送成分16を構造内に有する。さらに、外部構造単位14は発光性の構造単位12との間を後述するように—O—、—CH₂—、—CH₂—CH₂—あるいは—O—CH₂—等で結ばれているのが、より好ましい。

【0041】上記の構造を有する有機化合物10は、発光性の構造単位12および外部構造単位14の荷電キャリア輸送成分16が、および荷電キャリア輸送成分16同士が、それぞれ非共役、すなわち1または2以上の単結合で結ばれ、また、荷電キャリア輸送成分16が発光性の構造単位12よりも電子構造的に大きな光学ギャップ（最低非占有分子軌道と最高占有分子軌道とのエネルギー差）および大きな三重項エネルギーレベルを有することが好ましい。

【0042】また、有機化合物10は、発光性の構造単位12を3次的に複数の外部構造単位14が取り巻いた樹木状多分岐高分子構造または樹木状多分岐低分子構造を有するため、発光性の構造単位12が3次的に孤立した状態となり、有機化合物自体10が微粒子状の形

態をとる。このため、図3に模式的に示すように、例えば薄膜固体18に形成するとき、有機化合物10の集合体は、外部構造単位14の存在によって、隣り合う発光性の構造単位12が近接することが阻害され、発光性の構造単位12が薄膜固体18内に均一に分布する。

【0043】また、有機化合物10は、上記の構造のために、連続的に電圧を印加したりあるいは熱を加えたときにも、発光性の構造単位12の均一分布状態が変わらず、時間経過によっても安定した構造を維持することができる。

【0044】したがって、有機化合物10を発光材料として用いて発光層を形成した場合、形成方法に関わらず、発光性の構造単位が発光層中に均一に分散され、高い発光効率と長寿命を有する発光層を得ることができ、有機EL素子の発光層として、あるいは、照明機器の発

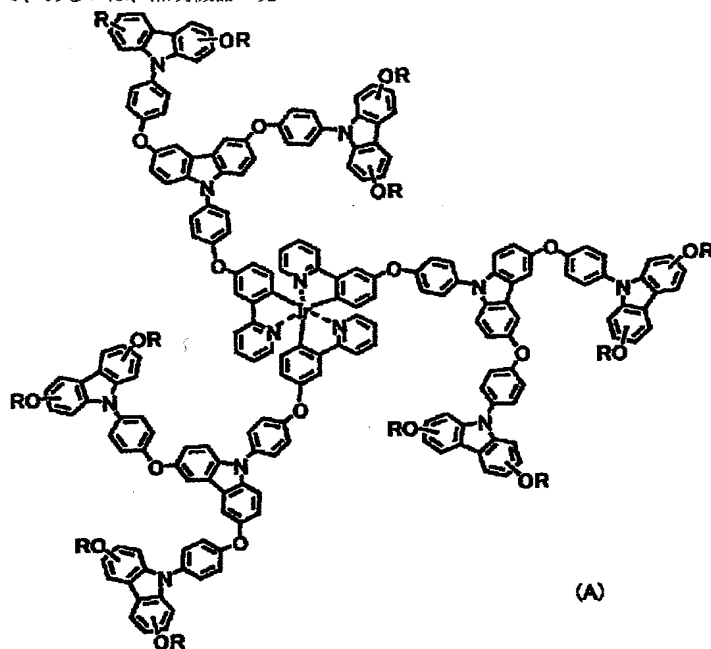
光材料として、さらにまた、発光性塗料等として好適に用いることができる。

【0045】なお、本実施の形態例に係る有機化合物10において、外部構造単位14は荷電キャリア輸送成分を含まない分子構造であってもよく、この場合、発光層を形成する際、荷電キャリア輸送成分は、有機化合物とは別の材料として有機化合物に混合してもよく、あるいはまた、発光層とは別に荷電キャリア輸送成分層を設けてもよい。

【0046】本実施の形態例に係る有機化合物10の具体的な分子構造としては、例えば下記の5つを挙げることができる。

【0047】

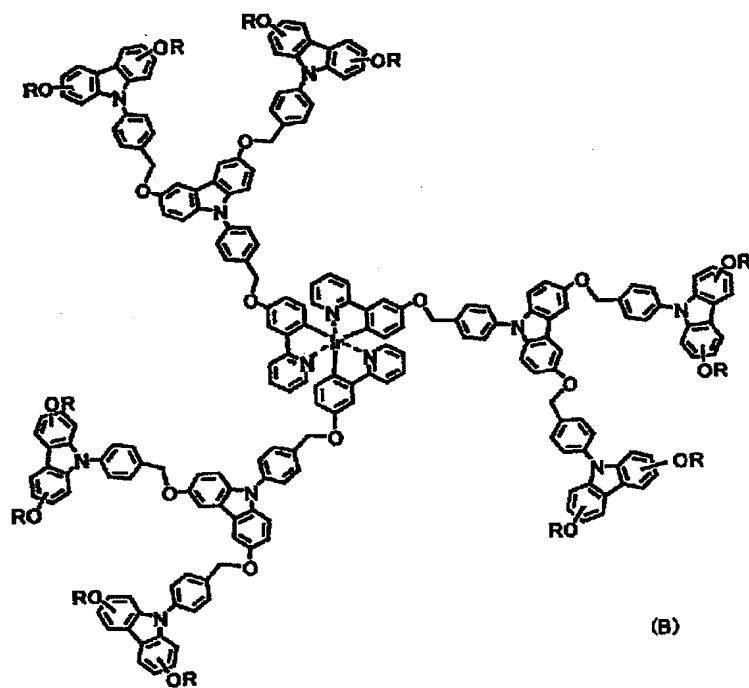
【化2】



(A)

【0048】

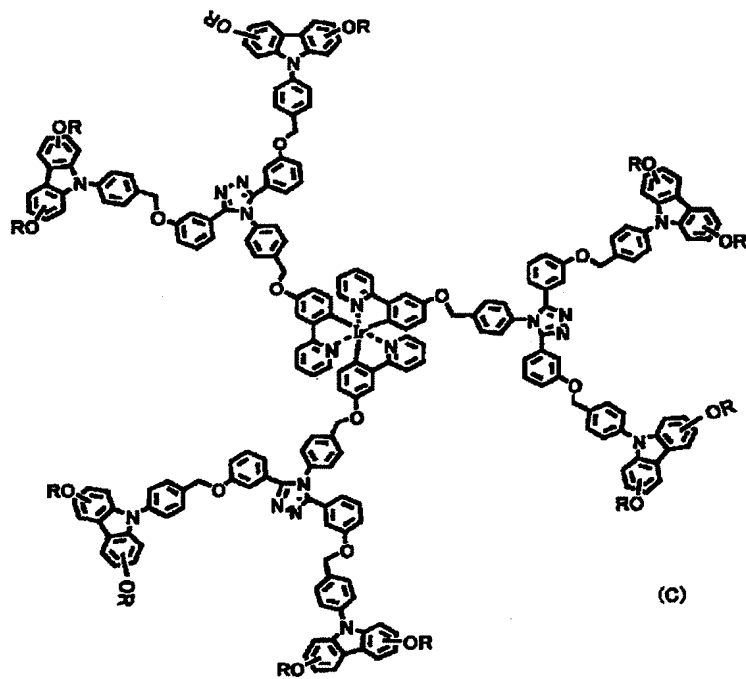
【化3】



(B)

【0049】

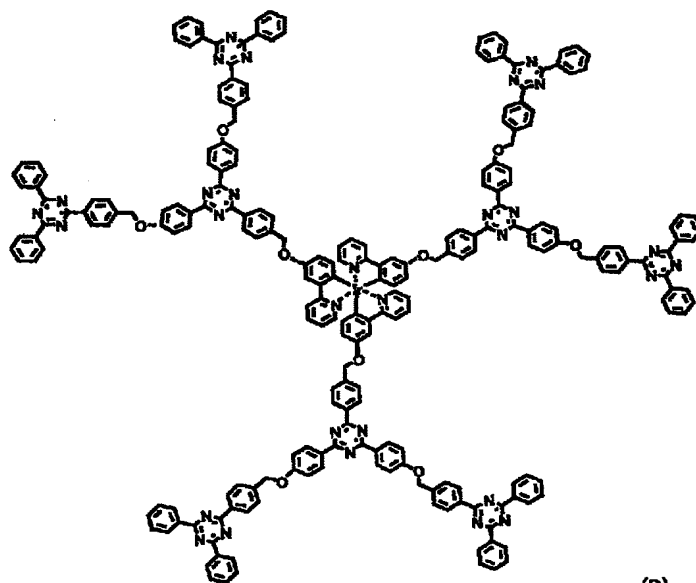
【化4】



(C)

【0050】

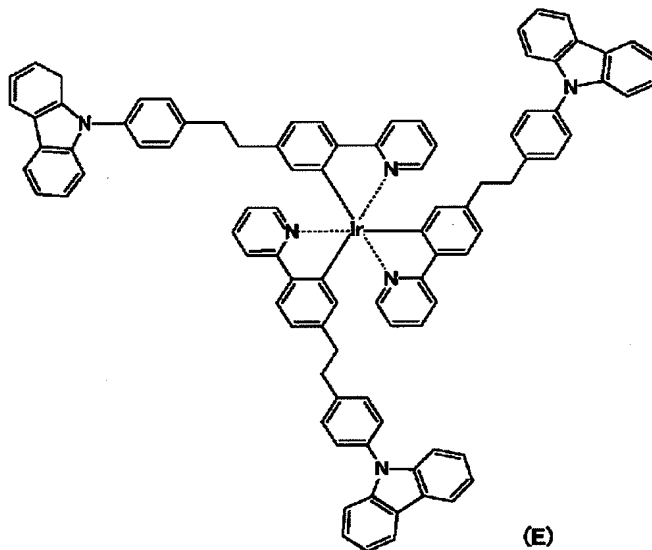
【化5】



(D)

【0051】

【化6】



(E)

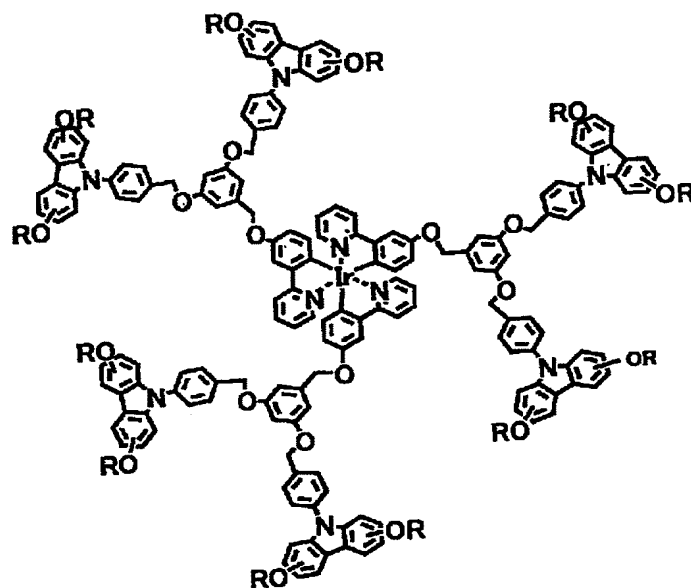
これらの有機化合物 (A) ~ (E) は、いずれも、発光性の構造単位がフェニルピリジン配位子にもつイリジウム錯体である。また、外部構造単位の荷電キャリア輸送成分として、有機化合物 (A)、(B)、(E) においてはホール輸送性成分であるカルバゾール環を有し、有機化合物 (C) においては電子輸送成分であるトリアゾール環とホール輸送成分であるカルバゾール環とを有し、有機化合物 (D) においては電子輸送成分であるトリアジン環を有する。そして、イリジウム錯体とこれらの荷電キャリア輸送成分、および隣り合うこれらの荷電キャリア輸送成分同士が、有機化合物 (A) については—

O—により、また、有機化合物 (B) ~ (D) については—O—CH₂—により、有機化合物 (E) については—CH₂—CH₂—により、それぞれ非共役系で結ばれている。

【0052】この場合、有機化合物は、例えば下記式に示す分子構造のように、荷電キャリア輸送成分として例えばカルバゾール環を外部構造単位の一部である末端にのみ設けた構造としてもよい。

【0053】

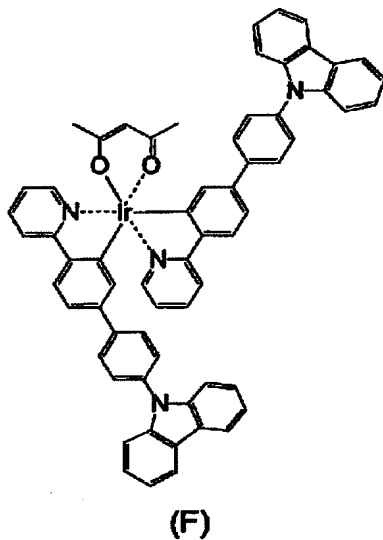
【化7】



また、有機化合物は、下記式に示す (F)、(G) のように、外部構造単位の荷電キャリア輸送成分（有機化合物 (F)、(G) の場合はフェニルカルバゾール）が発光性構造単位に直接結合していてもよい。あるいは、荷電キャリア輸送成分が、フェニル基などのアリール基を介して結合していてもよい。

【0054】

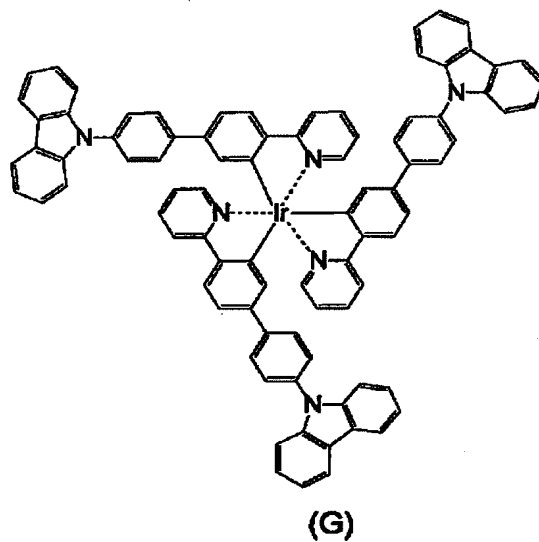
【化8】



(F)

【0055】

【化9】



(G)

また、この場合、有機化合物は、ホール輸送性が知られているシリコン系の高分子構造（ポリシラン）を外部構造単位として設けた構造としてもよい。

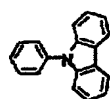
【0056】ここで、本実施の形態例に係る有機化合物の製造方法について、上記有機化合物 (B) を例にとって説明する。

【0057】製造方法は、基本的に通常の樹木状多分岐分子の場合と同様である。すなわち、発光性構造単位の配位子にヒドロキシ基（-OH）あるいはハロゲン原子などを置換させた化合物を出発物質として、そのヒドロキシ基あるいはハロゲン原子部分に荷電キャリア輸送成分を反応させることにより、樹木状に分子を成長させて本実施の形態例に係る有機化合物を得ることができる。あるいは、あらかじめ、荷電キャリア輸送成分を含む

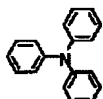
配位子を合成したのちに、金属錯体化することにより、本実施の形態例に係る有機化合物を得ることもできる。

【0058】調製された有機化合物が上記有機化合物(B)の構造を有することは、NMRや赤外吸収スペクトルにより確認することができる。

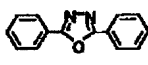
【0059】本実施の形態例に係る有機化合物10の分子構造についてさらに説明する。



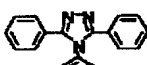
HT1



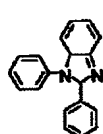
HT2



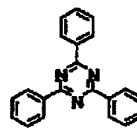
ET1



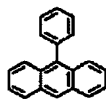
ET2



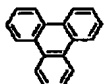
ET3



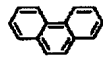
ET4



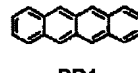
BP1



BP2



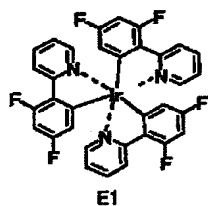
BP3



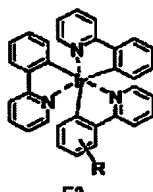
BP4

また、発光性の構造単位12は、金属元素として、例示したイリジウムのほかに白金、金、ルテニウム、ロジウム等の遷移金属あるいはユロビウム、テルビウム、ジスプロシウム等の希土類金属を用いることができる。

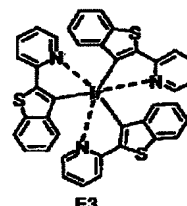
【0062】これらの配位子と金属元素を組み合わせた



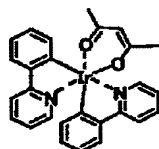
E1



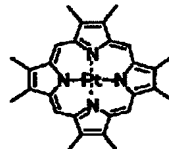
E2



E3



E4



E5

外部構造単位14に含む荷電キャリア輸送成分16は、有機化合物(A)～(G)について既に説明したように、ホール輸送性成分および電子輸送性成分のいずれであつてもよく、また、双方でもよい。外部構造単位14にホール輸送性成分および電子輸送性成分のうちのいずれか一方のみを含ませる場合、外部構造単位14に含まれないもう一方の荷電キャリア輸送成分を含む他の低分

【0060】発光性の構造単位12は、配位子として、例示したフェニルピリジンのみでなく、下記式に示すように、芳香環、複素環あるいは縮合環等のいずれかを用いることができる。これらは、 π 電子系に富んだ化学構造であるため、キャリア輸送性に優れる。

【0061】

【化10】

発光性の構造単位12は、例えば、下記の式のものを例示することができる。

【0063】

【化11】

子または高分子を本発明の有機化合物に混合して発光層を形成してもよい。なお、この場合、他の低分子または高分子は、もう一方の荷電キャリア輸送成分を含まないものであつてもよい。また、この場合、発光層は、本発明の有機化合物および他の低分子または高分子を、それぞれ1または2種類以上有するものであつてもよい。また、本発明の有機化合物を2種類以上有する場合は、そ

のうちの少なくとも1種類を例えば電子輸送性を有する有機化合物とし、他の少なくとも1種類を正孔輸送性を有する有機化合物とすると、好適である。

【0064】ホール輸送性成分は、3級アミンであるカルバゾール、トリフェニルアミン、ピラゾリンやそれらの誘導体を挙げることができる。また、電子輸送性成分は、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダール、トリアジン等の構造を含むものが挙げられ、さらにまた、チオフェン、フェニレン、p-フェニレンビニレンやフルオレンの構造を含むものを用いてもよい。なお、ここで挙げた成分以外のホール輸送性成分や電子輸送性成分を用いることを排除するものではない。

【0065】つぎに、本実施の形態例に係る有機EL素子について、図4を参照して説明する。

【0066】図4に示すように、本実施の形態例に係る有機EL素子20は、基板22の上に陽極24が設けられ、陽極24の上に発光層26が設けられ、発光層の26上に陰極28が設けられた積層構造を有する。

【0067】発光層26は、本実施の形態の第1の例に係る有機化合物10を含む層を少なくとも1層有する。

【0068】発光層26は、スピンコート法、印刷法あるいはインクジェット法等の塗布法により形成する。この場合、有機化合物10を、例えばクロロホルム等の有機溶剤に溶解した溶液を用いて塗布する。塗布法は、製造コストが安価であるため好適である。このうち、特にインクジェット法は、大面積の無数の画素を形成する際に、有機化合物で塗り分けることができるため、容易にフルカラー化を実現することができる。有機化合物10が比較的低分子の場合は、真空蒸着法を用いて成膜してもよい。

【0069】なお、発光効率を高めるためには、発光層26とともに電子輸送層やホール輸送層を有する積層構造としてもよく、また、電子注入層やホール注入層を設けてもよい。またさらに、陽極24上（発光層26との間）に導電性高分子層を形成してもよい。

【0070】電子輸送層の材料としては、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、トリアジン、金属錯体化合物等を用いることができる。また、ホール輸送層の材料としては、芳香族3級アミン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン等を用いることができる。

【0071】基板22は、透明材料で形成される。透明材料からなる基板としては、従来例で説明したガラス基板のほか、プラスチックフィルムや金属フィルム等の可撓性を有する基板を用いることができる。

【0072】プラスチックフィルムを用いるときは、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性および低吸湿性に優れた材料を用いる。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネー

ト、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド等が挙げられる。

【0073】金属フィルムを用いるときは、金属フィルムの陽極24と接する側の面に絶縁層を形成する。

【0074】このような可撓性のあるフレキシブルな基板を用いることにより、フレキシブルな有機EL素子を得ることができる。

【0075】なお、基板22のいずれかの一面あるいは両面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けると、好適である。透湿防止層の材料としては、窒化ケイ素や酸化ケイ素等の無機物が好適である。透湿防止層は、高周波スパッタリング法等により成膜できる。

【0076】また、必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

【0077】陽極24は、光透過性材料で形成される。光透過性材料としては、従来例で説明したITOのほか、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化インジウム酸化亜鉛合金等を好適に用いることができる。また、陽極24は、金、白金、銀マグネシウム等の金属の薄膜であってもよい。さらにまた、陽極24の材料として、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールおよびそれらの誘導体からなる導電性高分子を用いることもできる。

【0078】陰極28の材料は、仕事関数の低いリチウム、カリウム等のアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入を良好に行う観点から好適である。安定なアルミニウムも陰極28の材料として好適である。

【0079】また、陰極28は、安定性と電子注入性とを両立させるためには、2種類以上の材料を含む層としてもよく、それらの材料は、特開平2-15595号公報や特開平5-121172号公報等に記載されているものを用いることができる。

【0080】また、陰極28は、アルミニウムを用いた場合、アルミニウムと発光層26との界面にセシウム、バリウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の0.01~100nm程度の厚みの薄層を設けてもよい。

【0081】陽極24および陰極28は、いずれも、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の方法で形成することができる。また、陽極24および陰極28、このうち特に陽極24は、フォトリソグラフィ等による化学的エッチングや、レーザ等による物理的エッチングによってパターニングすることが好ましい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリング等によってパターニングしてもよい。

【0082】上記のように構成した本実施の形態例に係る有機EL素子20の発光メカニズムは以下のように推測される。

【0083】陽極24から注入されたホールは、外部構造単位14のカルバゾール環等からなる荷電キャリア輸

送成分16をホッピング伝導する。一方、陰極28から注入された電子が荷電キャリア輸送成分16上でホールと再結合することによって、例えばカルバゾール環の一重項と三重項の励起状態が生成し、その両方の励起エネルギーが例えばイリジウム錯体からなる発光性の構造単位12へ移動する。その結果、例えばイリジウム錯体の励起状態が生成し、燐光発光が観察されるものと考えられる。

【0084】また、注入されたホールと電子の再結合がイリジウム錯体上で直接起こるメカニズムも考えられる。

【0085】本実施の形態例に係る有機EL素子20は、発光性の構造単位が発光層中に均一に分散され、高い発光効率と長寿命を有する。

【0086】また、有機EL素子20は、安価な塗布法により大面積の発光層を容易に形成することができる。

【0087】また、本実施の形態例に係る有機EL素子20の各画素単位に2個以上の薄膜トランジスタを配置し、薄膜トランジスタによるアドレスと駆動によって、アクティブマトリクス方式のディスプレイを得ることができる。このようにして得られるディスプレイは、高い発光効率と長寿命を有し、また、高い応答速度を有する。

【0088】また、上記のディスプレイは、安価な塗布法により大面積の発光層を容易に形成することにより、

大面積の画像を得ることができる。

【0089】また、上記のディスプレイは、薄膜トランジスタを有機薄膜トランジスタとすることで、基板としてプラスチックフィルムを用いることが可能となる。

【0090】また、上記のディスプレイは、本発明の有機EL素子として異なる波長領域に発光を示す有機化合物を2種類以上有するように構成し、白色光を呈するものとする、好適である。

【0091】また、このとき、白色光を呈する有機EL素子とカラーフィルタを組み合わせると、フルカラー表示が可能である。

【0092】

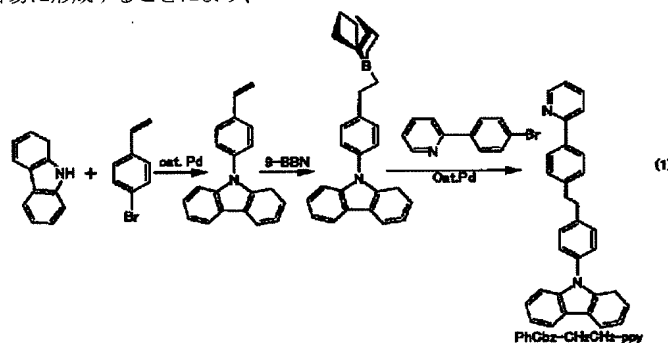
【実施例】実施例を挙げて、本発明をさらに説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

<発光材料の合成>以下、上述した実施形態に係る有機発光材料を合成する方法について、具体例をもって説明する。ここでは、前記した有機化合物(E)、(F)および(G)を合成する場合について説明する。

(有機化合物(E) (PhCbz-CH₂CH₂-ppy)₃Irの合成) まず、下記スキーム(1)にしたがって、配位子PhCbz-CH₂CH₂-ppyの合成を行った。

【0093】

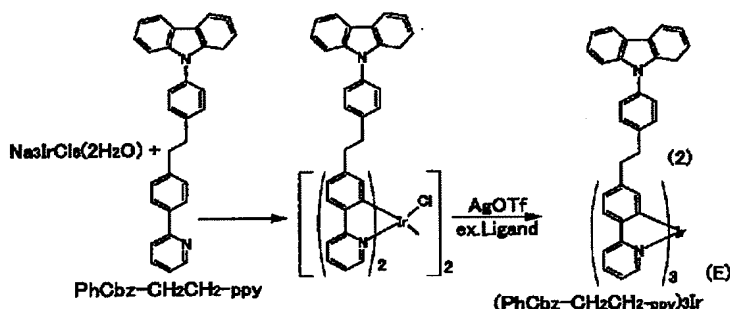
【化12】



次に、下記スキーム(2)にしたがって、錯体(PhCbz-CH₂CH₂-ppy)₃Irを合成した。

【0094】

【化13】



Na₃IrCl₆(2H₂O)と2.3等量の配位子を2-エトキシエタノール/水(3:1)の混合溶液中、アルゴン下、120℃で12 h

加熱した。反応溶液を室温まで放冷し、析出した固体をろ過してジエチルエーテルで洗浄した。得られたクロロ

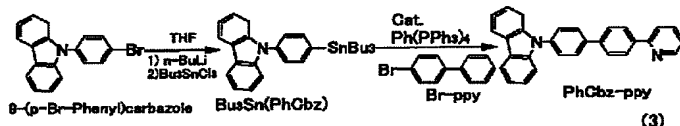
錯体と等量のトリフルオロメタンスルホン酸銀、大過剰(30~50等量)の配位子PhCbz-CH₂CH₂-ppyをアルゴン下で160℃に加熱し、融液状態のまま8 h加熱を続けた。加熱終了後、室温まで放冷してからジクロロメタンを加えて不溶物をろ別し、ろ液に含まれる化合物をフラッシュクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン)で精製した。錯体成分をジクロロメタン/ヘキサンから再

結晶することにより(PhCbz-CH₂CH₂-ppy)₂Irを得た。

(有機化合物(F)(PhCbz-ppy)₂Ir(acac)および有機化合物(G)(PhCbz-ppy)₃Irの合成)まず、下記スキーム(3)にしたがって、配位子PhCbz-ppyの合成を行った。

【0095】

【化14】



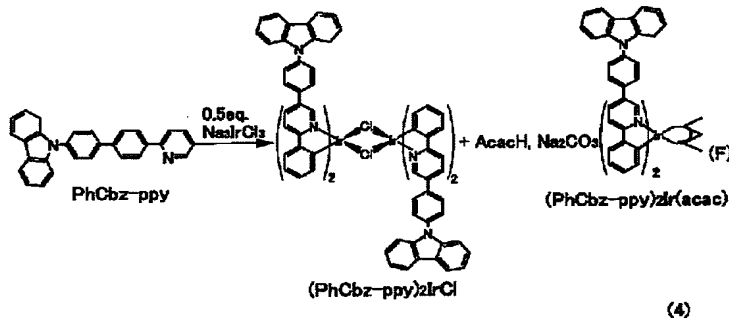
9-(p-Br-Phenyl)carbazole)のTHF溶液にn-BuLi/hexaneを-78℃で適下した。1h 攪拌後、SnBu₃Clを適下して暫く攪拌し、室温まで昇温した。反応溶液を水に注ぎ暫く攪拌してからジエチルエーテルで分液した。MgSO₄で乾燥後、溶媒をエバポ乾固してカラムで精製(シリカゲル、展開溶媒:ヘキサン)し、Bu₃Sn(PhCbz)を得た。次に、Bu₃SnPhCbz, Br-ppy, Pd(PPh₃)₄をアルゴン下でトルエン中、115℃で8 h 加熱した。反応溶液を室温ま

で放冷した後、ろ過して残った固体をトルエンで洗浄した。ろ液をエバポ乾固して、カラム精製(シリカゲル、展開溶媒:トルエン)し、配位子PhCbz-ppyを得た。

【0096】次に、スキーム(3)において得られた配位子PhCbz-ppyを用い、スキーム(4)にしたがって、有機化合物(F)(PhCbz-ppy)₂Ir(acac)を合成した。

【0097】

【化15】



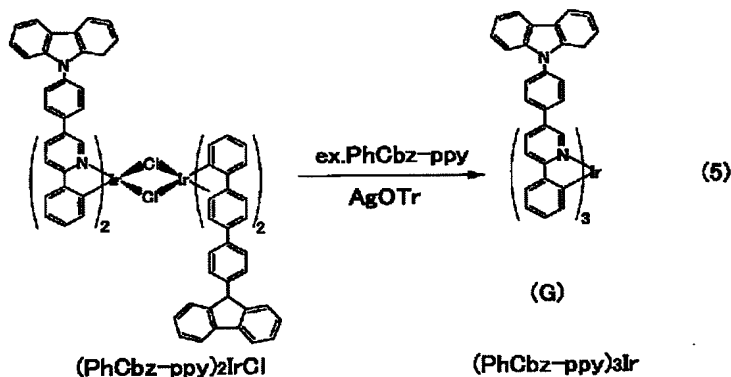
PhCbz-ppyとNa₂IrCl₆·(2H₂O)をシュレンク管に秤取り、アルゴン雰囲気にした。2-ethoxyethanolと水を加え、脱気してからアルゴン置換し、120℃で24 h加熱、還流した。反応終了後室温まで放冷し、析出した黄色い固体をろ過してエーテルで洗浄し、(PhCbz-ppy)₂IrCl錯体を得た。次に、(PhCbz-ppy)₂IrCl錯体とNa₂CO₃をシュレンク管に秤取り、アルゴン置換した。ここへTHFとacetylacetoneを加えて室温で12 h 攪拌した。反応終了後、溶媒をエバポ乾固し、CH₂Cl₂を加えてセライトろ過した。ろ液を濃縮して、カラム精製(シリカゲル、展

開溶媒:CH₂Cl₂)により、(PhCbz-ppy)₂Ir(acac)の二種類の異性体を得た。一番目のフラクションが(PhCbz-ppy)₂Ir(acac)のtrans体、二番目がcis体と考えられる。

【0098】また、スキーム(4)において得られる中間生成物(PhCbz-ppy)₂IrCl錯体を用い、スキーム(5)にしたがって、有機化合物(G)(PhCbz-ppy)₃Irを合成した。

【0099】

【化16】



PhCbz-ppyと(PhCbz-ppy)₂IrCl 錯体及びトリフルオロメタンスルホン酸銀をシュレンク管に秤り取り、アルゴン雰囲気にした。無溶媒にて205°Cで6h加熱・攪拌し、茶色い固体を得た。室温まで放冷した後、固体をCH₂Cl₂に溶解し、セライトろ過した後、カラム精製(シリカゲル、展開溶媒: CH₂Cl₂/hexane (2:1))した。二回カラム精製を行い、CH₂Cl₂/hexane から再結晶することにより有機化合物 (G) (PhCbz-ppy)₃Irを得た。

【0100】実施例の有機EL素子として、前記した3つの樹木状分枝を有する本発明の有機化合物 (G)、(E)、(C) および以下に説明する2つの樹木状分枝を有する本発明の有機化合物 (H) を発光層に用いた有機ELを以下の手順で調製した。

(実施例1: 有機化合物(G)を用いた有機EL素子) 前記した有機化合物(G)を発光層に用いた有機EL素子を以下の手順で作製した。

【0101】まず、スピンコートにより、50nmの導電性高分子層(エチレンジオキシチオフェンおよびポリスルホン酸: PEDOT/PSS)を透明陽極ITO付ガラス基板上に形成した。この導電性高分子層を180°Cで1時間乾燥させた。

【0102】次に、有機化合物 (G) の1重量%トルエン溶液を調製し、スピンコート法によって上記の導電性高分子層上に塗布し、100nmの膜厚の発光層を形成した。このとき、有機化合物 (G) に、電子輸送性材料として1,3,4-オキサジアゾール誘導体を添加した溶液も調製し、同様にスピンコートにより成膜した。さらに真空中で発光層を十分に乾燥させた後、発光層の上に、真空蒸着により、陰極としてカルシウム/アルミニウム(10nm/100nm)を形成した。このとき、発光層の上に真空蒸着により、正孔ブロック層としてBathocuproine(10nm)、電子輸送層としてtris(8-quinolinolato)aluminum(350nm)を成膜した後、陰極としてフッ化リチウム/アルミニウム 0.5nm/100nm)を形成した素子も作製した。

【0103】上記の手順で、調製した有機EL素子のITO側にプラス、アルミニウム側にマイナスの極性を持たせて3V以上の直流電圧を印加したところ、いずれの素子からも540nm付近にピークを有する黄緑色の発光が得ら

れた。この電界発光スペクトルは、有機化合物 (G) の光励起発光スペクトルと一致した。有機化合物 (G) は発光部位と外部構造部位が直接結合しているため、発光部位の共役系が広がり、発光スペクトルが長波長シフトする。発光層に本発明の化合物と電子輸送材料とを混合して用い、さらに正孔ブロック層/電子輸送層を設けた素子においては、最高輝度 約10000cd/m²、輝度100cd/m²における発光量子効率率は約8%が得られ、優れた特性を示すことが明らかとなった。

(実施例2: 有機化合物 (E) を用いた有機EL素子) 前記した有機化合物 (E) を発光層に用いた有機EL素子を以下の手順で作製した。

【0104】まず、スピンコートにより、50nmの導電性高分子層(PEDOT/PSS)を透明陽極ITO付ガラス基板上に形成した。この導電性高分子層を180°Cで1時間乾燥させた。

【0105】次に、有機化合物 (E) の1重量%トルエン溶液を調製し、スピンコート法によって上記の導電性高分子層上に塗布し、100nmの膜厚の発光層を形成した。このとき、有機化合物 (E) に、電子輸送性材料として1,3,4-オキサジアゾール誘導体を添加した溶液も調製し、同様にスピンコートにより成膜した。さらに真空中で発光層を十分に乾燥させた後、発光層の上に、真空蒸着により、陰極としてカルシウム/アルミニウム(10nm/100nm)を形成した。

【0106】上記の手順で、調製した有機EL素子のITO側にプラス、アルミニウム側にマイナスの極性を持たせて3V以上の直流電圧を印加したところ、いずれの素子からも520nm付近にピークを有する緑色の発光が得られた。この電界発光スペクトルは、有機化合物 (E) の光励起発光スペクトルと一致した。本実施例2で発光層に用いた有機化合物 (E) は、発光部位と外部構造部位が非共役系で結合しているため、有機化合物 (E) の発光スペクトルは、発光部位単体の発光スペクトルとほぼ一致する。発光層に有機化合物 (E) と電子輸送材料とを混合して用い、さらに正孔ブロック層/電子輸送層を設けた素子においては、最高輝度 約12000cd/m²、輝度100cd/m²における発光量子効率率は約9%が得られた。

(実施例3) 前記した有機化合物 (C) を発光層に用いた有機EL素子を以下の手順で作製した。

【0107】まず、チオフェン誘導体であるエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) およびポリスルホン酸 (PPS) の混合水溶液を、スピンコート法でITO付ガラス基板上に塗布して、50nmの厚みの導電性高分子層 (PEDOT/PPS) を形成した。その後、この導電性高分子層を180℃で1時間乾燥させた。

【0108】次に、有機化合物 (C) をクロロホルムに溶解させて、有機化合物 (C) を1質量%含む溶液を調製し、スピンコート法によって上記の導電性高分子層の上に塗布して、100nmの厚みで成膜して発光層を形成した。さらに、真空中で発光層を十分に乾燥した後、真空蒸着法によって、30nmの厚みのカルシウムの層および100nmの厚みのアルミニウムの層を、この順に発光層の上に形成した。

【0109】上記の手順で調製した有機EL素子のIT

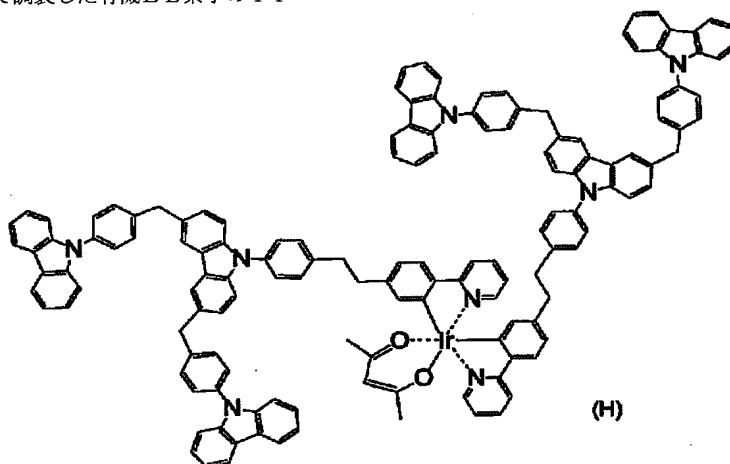
O側にプラス、アルミニウム側にマイナスの極性を持たせて10Vの電圧を印加したところ、520nmの波長ピークを持つ緑色の発光が200cd/m²の輝度で観察された。この発光スペクトルは、有機化合物 (C) の光励起の発光スペクトル (PL) とほぼ一致した。これにより、この発光が本発明の有機材料からのものであることが確認された。この有機EL素子の外部発光効率を計算したところ、6%の値が最大で得られた。これは、従来の蛍光を利用した有機EL素子の外部発光効率の上限値である5%を越えるものである。

(実施例4: 2つの樹木状分枝を有する有機化合物

(H) を用いた有機EL素子) 下記式に示す2つの樹木状分枝を有する有機化合物 (H) を用いた有機EL素子を以下の手順で作製した。

【0110】

【化17】



まず、スピンコートにより、50nmの導電性高分子層 (PEDOT/PSS) を透明陽極ITO付ガラス基板上に形成した。この導電性高分子層を180℃で1時間乾燥させた。

【0111】次に、有機化合物 (H) の1重量%トルエン溶液を調製し、スピンコート法によって上記の導電性高分子層上に塗布し、100nmの膜厚の発光層を形成した真空中で発光層を十分に乾燥させた後、発光層の上に、真空蒸着により、陰極としてカルシウム/アルミニウム (10nm/100nm) を形成した。上記の手順で、調製した有機EL素子のITO側にプラス、アルミニウム側にマイナスの極性を持たせて3V以上の直流電圧を印加したところ、いずれの素子からも520nm付近にピークを有する緑色の発光が得られた。この電界発光スペクトルは、有機化合物 (H) の光励起発光スペクトルと一致した。発光量子効率は約5%が得られた。

【0112】

【発明の効果】 本発明に係る有機化合物によれば、発光性の構造単位を中心に有する樹木状多分岐高分子構造ま

たは樹木状多分岐低分子構造からなるため、形成方法に関わらず、発光性の構造単位が発光層中に均一に分散され、高い発光効率と長寿命を有する発光層を得ることができ、有機EL素子の発光層として、あるいは、照明機器の発光材料として、さらにまた、発光性塗料等として好適に用いることができる。

【0113】また、本発明に係る有機化合物によれば、有機化合物が有機溶剤または水に可溶であるため、塗布法により容易かつ安価に発光層を形成することができる。

【0114】また、本発明に係る有機EL素子は、発光層が可撓性基板上に形成されているため、フレキシブルな有機EL素子を得ることができる。

【0115】また、本発明に係る有機EL素子は、有機化合物を含む層が塗布法により形成されているため、容易かつ安価に大面積の発光層を形成することができる。

【0116】また、本発明に係るアクティブマトリクス方式のディスプレイは、上記の有機EL素子と2個以上

の薄膜トランジスタとで画素が形成されるため、高い発光効率と長寿命を有し、また、高い応答速度を有するディスプレイを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来例の有機EL素子の概略構成を示す図である。

【図2】本実施の形態例に係る有機化合物の構造を模式的に示す図である。

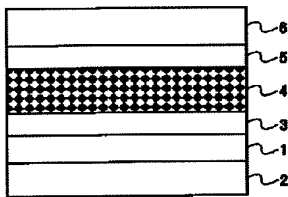
【図3】図2の有機化合物の集合体である薄膜固体の一部を模式的に示す図である。

【図4】本実施の形態例に係る有機EL素子の概略構成を示す図である。

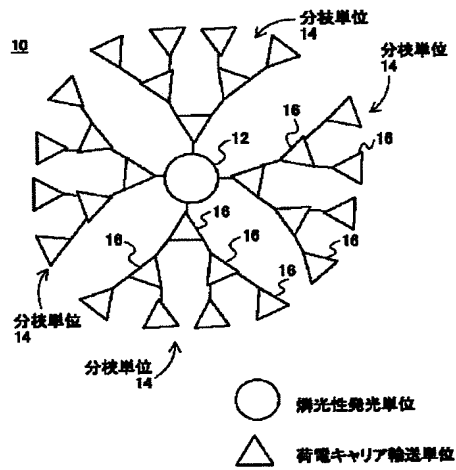
【符号の説明】

- 10 有機化合物
- 12 発光性の構造単位
- 14 外部構造単位
- 16 荷電キャリア輸送成分
- 18 薄膜固体
- 20 有機EL素子
- 22 基板
- 24 陽極
- 26 発光層
- 28 陰極

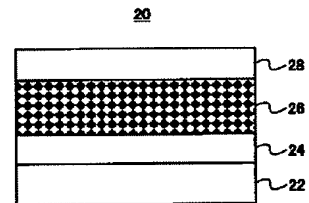
【図1】



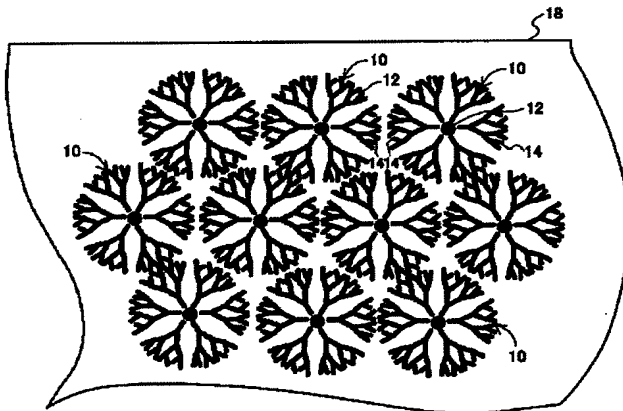
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 白沢 信彦

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38 岡崎国
立共同研究機構・分子科学研究所 分子ス
ケールナノサイエンスセンター内

(72) 発明者 鈴木 敏泰

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38 岡崎国
立共同研究機構・分子科学研究所 分子ス
ケールナノサイエンスセンター内

F ターム(参考) 3K007 AB01 AB03 AB11 AB18 BA06

BA07 CA06 DB03 FA01

4H050 AA01 AA03 AB91 WB11 WB21